

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-151009

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月23日

H 01 G 9/00

A-7924-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層コンデンサ

⑯ 特 願 昭61-297802

⑰ 出 願 昭61(1986)12月16日

⑱ 発 明 者	青 嶋 良 幸	東京都台東区上野1丁目2番12号	太陽誘電株式会社内
⑲ 発 明 者	齋 藤 博	東京都台東区上野1丁目2番12号	太陽誘電株式会社内
⑳ 発 明 者	原 田 延 幸	東京都台東区上野1丁目2番12号	太陽誘電株式会社内
㉑ 出 願 人	太陽誘電株式会社	東京都台東区上野1丁目2番12号	
㉒ 代 理 人	弁理士 佐 野 忠		

明 細 書

1. 発明の名称

電気二重層コンデンサ

2. 特許請求の範囲

(1) 非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セパレータと、この多孔質セパレータの少なくとも一方の面に設けられる球状活性炭と電解質を主成分とする分極性電極と、これらの多孔質セパレータと分極性電極とからなる構成体の両側に設けられる電子伝導性の導電性集電電極とを有する基本セルを封止した構造を有することを特徴とする電気二重層コンデンサ。

(2) 前記球状活性炭が熱硬化性樹脂の炭化残渣により作成された活性炭であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の電気二重層コンデンサ。

(3) 熱硬化性樹脂がレゾール型フェノール樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の電気二重層コンデンサ。

(4) 前記球状の活性炭の粒径が0.1 ~ 100 μm

であることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項又は第3項記載の電気二重層コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電気二重層コンデンサに係り、詳しくは分極性電極の性能を改善したものに関する。従来の技術

電気二重層コンデンサは、従来のコンデンサに比較して単位体積当たり数千倍にも及び静電容量を持っているため、コンデンサと電池の両方の機能を有することかでき、例えば後者よりの応用例としてバックアップ用電源に用いられている。

電気二重層コンデンサは、例えば第1図に示すように、非電子伝導性かつイオン透過性の多孔質セパレータ1を介して活性炭と電解質溶液からなる1対の分極性電極2、2'を設け、これらのそれぞれの分極性電極に電子伝導性かつイオン不透過性の導電性集電電極3、3'を設けて基本セルを構成し、この基本セルをゴム4、4'で封止した構造を有するものである。これにより導電性集電電極

3、3'に電圧を印加したとき、多孔質セパレータ1を通して電解質溶液のイオンをプラス、マイナスの電荷に分離し、導電性集電電極3、3'との間にそれぞれ電気二重層を形成させることを可能にし、その動作の信頼性を維持するとともに、取扱の便宜をはかったものである。

ところで、分極性電極2、2'には、電解質溶液として例えば酸、アルカリの水溶液が用いられ、電極材料としてこの電解質溶液に化学的に安定であり、比表面積が大きく、充放密度を高くすることができこれらに正比例したコンデンサの静電容量を得ることができる活性炭が用いられている。

この活性炭は天然材料や人工高分子材料から作られるが、前者の例としてはヤシガラ活性炭が挙げられる。ヤシガラ活性炭はその産出量が多く、価格が安いことでは優れているが、その比表面積は1500g/gに過ぎない。一方、人工高分子材料から作られる活性炭には、フェノール、レーヨン、ポリアクリルニトリル等の樹脂を炭化賦活した活性炭が挙げられ、その具体例としては例えばフェ

ノール樹脂のファイバ(繊維)状、クロス(布)状に加工したものを高温の酸化性ガス(例えば水蒸気、空気、二酸化炭素等)との気相反応で炭化賦活して調製したものが用いられる。これらの活性炭はその比表面積が1500~2000m<sup>2</sup>/gと天然材料のものよりは高く好ましい。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、このような人工高分子材料から作成される活性炭は、その形状が原料の形状をとどめたファイバ状、クロス状であって、その充放密度を大きくできないという欠点があり、比表面積が大きい割には静電容量が小さいという問題点があった。

本発明の目的は、比表面積は従来の人工高分子材料から作られる活性炭とほぼ同じであるが、充放率を高くすることができる活性炭を用い、これにより大きな静電容量が得られるような電気二重層コンデンサを提供することにある。

問題点を解決するための手段

本発明は、上記問題点を解決するために、非電

子伝導性かつイオン透過性の多孔質セパレータと、この多孔質セパレータの少なくとも一方の側に設けられる球状活性炭と電解質を主成分とする分極性電極と、これらの多孔質セパレータと分極性電極とからなる構成体の両側に設けられる電子伝導性の導電性集電電極とを有する基本セルを封止した構造を有することを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するものである。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明における電気二重層コンデンサの分極性電極は球状活性炭と電解質を主要成分とする。

球状活性炭としては、例えばレゾール型フェノール樹脂の如き熱硬化性樹脂の球状の粒子粉末を形成し、これを炭化したあと、賦活して製造したものが例示される。この場合樹脂の球状粒子の粒度分布は0.1~100μmの範囲内のものが好ましい。上記レゾール型フェノール樹脂の縮合程度も各種のものが使用できるが、これらに限らず他の樹脂で炭化した炭化フェノール樹脂やその他の熱硬化性樹脂の球状粒子粉末も使用できる。

この熱硬化性樹脂の球状粒子を炭化し、賦活するには各種の方法があり、そのいずれも使用可能であるが、例えば賦活方法としては大別してガス賦活方法、薬品賦活方法の二通り挙げられる。前者は各種の高温の酸化性ガス(例えば水蒸気、二酸化炭素、空気など)との気相反応で賦活する方法であり、後者は脱水性の塩類や酸(塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、リン酸、硝酸など)と750℃以下の温度で反応させる方法である。これらの方法による一例として水蒸気と塩化亜鉛による賦活炭の細孔分布では、後者が数10Å、前者が10Å以下に細孔半径の中心があることが例示される。これらのガス賦活方法、薬品賦活方法は併用されることもできる。

なお、本発明においては球状活性炭に従来の活性炭を併用することもできる。

本発明に用いられる電解質は、例えば電解質溶液として用いられ、この電解質溶液には水溶液系と非水溶液系のいずれも用いられる。水溶液系には酸、アルカリ、あるいはそれらの塩を溶解した

ものが挙げられ、電気伝導度が $0.5 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 程度以下、分解電圧2.2V以下のものが好ましく、飽和状態で使用することが好ましいがこれらにかぎるものではない。

非水溶液系にはプロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、アセトニトリル等の高誘電率の有機溶媒に例えば  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{COOLi}$ 等のリチウム塩やその他の金属アルカリ塩やアンモニウム塩等の無機酸塩を溶解したものが挙げられる。

また、本発明に用いられる多孔質セパレータは、その材質としてはセロハン、ポリプロピレンやポリエチレン等の高分子材料が挙げられ、形状としては多数の微小な貫通孔を有する微孔フィルム、ある程度の厚みをもち複雑な微細孔をもつスポンジ状フィルム、不織布あるいはこれらを組合せたものが例示される。さらにこれらにかぎらず、電解液との共存性のよいこと、活性炭が通過しないこと、イオン透過性(あるいは気孔率)が大きいこと、機械的強度が十分であることの諸性質を

また、電解質溶液が非水溶液系の場合には、例えば活性炭を平面状に敷き詰め、これにプラズマ溶射法で片面にアルミニウム層を形成して導体層とする。ついで所望の大きさ、形状に打ち抜き、電解液を注入したあと多孔質セパレータ、ケース、封印板、ガスケットリングを用いて封口かしめをして単体セルを得る。必要に応じて2、3個を直列に重ね、金属ケースに収納し、陽、陰極のリード端子を設けて外装スリーブを被覆して完成する。

本発明における電気二重層コンデンサには、多孔質セパレータの両側に分極性電極を有し、それぞれの分極性電極に集電電極を有する構造のもののみならず、多孔質セパレータの片側に分極性電極を有し、この分極性電極と多孔質セパレータのそれぞれに集電電極を設けたものも含まれる。

#### 作用

分極性電極の電極材料に球状活性炭を用いたので、一定体積当たりの充放電数、すなわち充放電密度を向上することができ、比表面積の大きい活性炭の特質をより一層良く発揮させることにより静電

容量を満足する材料も使用することができ、コンデンサ特性の点からは、漏れ電流の小さいことが必要なものには比較的気孔率の小さいもの、直列等価抵抗の小さいことが必要なものには比較的気孔率の大きいものが好ましい。

また、本発明に用いられる導電性集電電極としては、電解質溶液に安定な金属箔、導電性ゴム、不透透処理した可換性グラファイト等が例示される。

本発明の電気二重層コンデンサを製造するには、電解質溶液が水溶液系の場合には、例えば球状活性炭、希硫酸、少量の糊分を攪拌混合してペーストにしたものを底部が導電性のゴムと側面部分が非導電性ゴムよりなる凹部に剛り込んだあと、減圧・脱ガスし、多孔質セパレータを介して両面を合わせ、加圧して接着目的のないようにゴムで一体化してセルを完成する。続いて必要な枚数のセルをカンテースの中に導電性接着剤で固定して入れ、カンテースをかしめたあとエージングし、リード線を取り付けられるようにするとできあがる。

容量を顕著に大きくすることができる。

#### 実施例

次に本発明の実施例を説明する。

##### 実施例1

球状のレゾール型フェノール樹脂粉末(粒径分布10~100  $\mu\text{m}$ )を炭化減圧して得た球状の活性炭粉末の比表面積はBET法により測定したところ、2000  $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

この球状の活性炭粉末1gと濃度30%の硫酸2.5 ccとを混練して分極性電極ペーストを調製する。

ついで、外径8 mm、内径6 mm、厚さ0.5 mmのポリエチレンゴム製ガスケットと、外径7 mm、厚さ30  $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製のフィルム状の多孔質セパレータを用意し、ガスケットの厚み方向中央部に多孔質セパレータを挟持し、ガスケット内部を厚み方向に2分する。

上記多孔質セパレータで2分されたガスケットのそれぞれの凹部に上記分極性電極ペーストを充填し、ポリプロピレンとシリコンゴムにカーボンブラックを分散させシートにした導電性シートを

この充満したペースト及びガasket絶縁面に重ね、120℃、5時間加熱して固着する。

このようにして得られた電気二重層コンデンサの静電容量を下記の手順に従って測定する。

第2図に示すように、測定試料の電気二重層コンデンサを供試料端子6、7に接続する。スイッチSWを8端子側に接続させ、30秒間充電させて端子6、7の電圧が18Vになった後スイッチSWを9端子側に切り換え、第3図に示すように1mAで定電流放電し、電圧計10で1.0Vになった時刻 $T_1$ と、0.5Vになった時刻 $T_2$ とを測定する。これらの測定値から次式により静電容量Cを求め、その結果を表に示す。なお、第2図中11は電源、12は電流計、13は可変抵抗器である。

$$C = \frac{I(T_2 - T_1)}{0.5}$$

と同様にして測定した結果を表に示す。

#### 比較例1

実施例1において、球状活性炭粉末の代わりに、無定形で粒径分布が1~10 $\mu$ m、BBT法による比表面積1200 $\text{m}^2/\text{g}$ であるヤシガラ活性炭を用いた以外は同様にして電気二重層コンデンサを作成し、その静電容量を実施例1と同様に測定した結果を表に示す。

#### 比較例2

実施例1において、球状活性炭粉末の代わりに、繊維の径が10 $\mu$ mのフェノールフェルトを活性炭化したフェノール活性炭繊維布(日本カインール製)を用いた以外は同様にして電気二重層コンデンサを作成し、その静電容量を実施例1と同様に測定した結果を表に示す。なお、BBT法による比表面積は2000 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

(この頁以下余白)

ここで、C:静電容量(フアラッド F)

$T_1$ 、 $T_2$ : 時刻(秒)

I: 電流(アンペア Amp)

#### 実施例2

実施例1において、レゾール型フェノール樹脂の球状粉末にその粒径分布が0.1~10 $\mu$ mである粉末を用いた以外は実施例1と同様にして球状活性炭を得、これを用いて実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを作成し、その静電容量を実施例1と同様にして測定した結果を表に示す。なお、レゾール型フェノール樹脂の球状粉末のBBT法による比表面積は2000 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 実施例3

実施例1において、レゾール型フェノール樹脂の球状粉末にその粒径分布が0.1~10 $\mu$ mであり、BBT法による比表面積が1500 $\text{m}^2/\text{g}$ である粉末を用いた以外は実施例1と同様にして球状活性炭を得、これを用いて実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを作成し、その静電容量を実施例1

	活性炭の比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	静電容量 (F)
実施例1	2000	0.36
実施例2	2000	0.39
実施例3	1500	0.32
比較例1	1200	0.25
比較例2	2000	0.28

#### 発明の効果

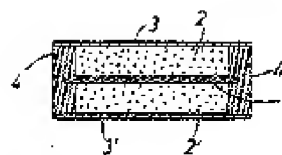
本発明によれば、分極性電極の電極材料に球状の活性炭を用いたので、従来より使用されている無定形のヤシガラ活性炭、高分子材料の賦維状活性炭、あるいはクロス状活性炭に比べてその充填密度を向上でき、活性炭の比表面積が大きいという特質をより一層長く活かして大きな静電容量の電気二重層コンデンサを提供することができる。これにより電気部品の小形化をはかることができ、コンパクト化されている電気製品の部品としてその使用価値を高めることができる。

## 4. 図面の簡単な説明

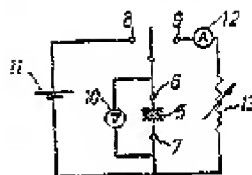
第1図は電気二層層コンデンサの基本セルを示す断面図、第2図はその静電容量測定装置の回路図、第3図はその動作説明図である。

図中、1は多孔質セパレータ、2、2'は分極性電極、3、3'は集電電極である。

第1図



第2図



第3図



昭和61年12月10日

特許出願人 太陽誘電株式会社

代理人 弁理士 佐野 忠

